

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239313

(P2000-239313A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト*(参考)

C 0 8 F 4/642
10/00C 0 8 F 4/642
10/004 J 0 2 8
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号

特願平11-40513

(22) 出願日

平成11年2月18日(1999.2.18)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 松 居 成 和

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 二田原 正 利

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 -100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

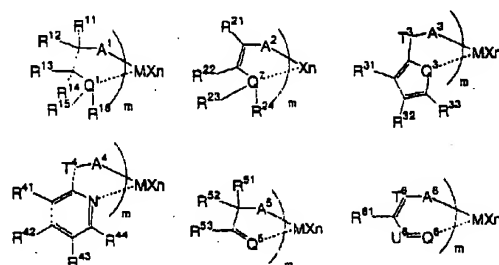
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 新たなオレフィン重合触媒および該触媒を用いるオレフィンの重合方法を提供すること。

【解決手段】 オレフィン重合用触媒は下記のいずれかで表される遷移金属化合物と、必要に応じてアルミノキサン等とからなる。(式中、M: 第3~9族金属、X: ハロゲン、炭化水素基等、R¹¹~R⁶⁹: 水素、炭化水素基等、A¹: O, S, NR¹⁷、Q¹: P, N、A²: O, S, NR²⁵、Q²: P, N、A³: O, S, NR³⁴、Q³: O, S、T³: CR³⁵R³⁶, SiR³⁵R³⁶, C=O, C=S, SO, SO₂、A⁴: O, S, NR⁴⁵、T⁴: SiR⁴⁶R⁴⁷, C=O, C=S, SO₂、A⁵, Q⁵: O, S, NR⁵⁴, PR⁵⁵、A⁶: O, S, NR⁶², PR⁶³、Q⁶: O, S, NR⁶⁴、T⁶: P, PR⁶⁵R⁶⁶, N、U⁶: P, PR⁶⁷R⁶⁸, N, CR⁶⁹)

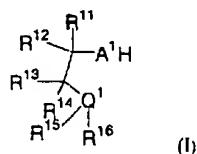
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(I)で表される化合物と、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を含む金属化合物とを反応させることにより得られることを特徴とするオレフィン重合触媒；

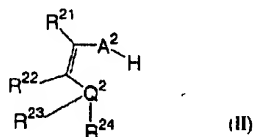
【化1】



(式中、A¹ は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR¹⁷を置換基に有する窒素原子を示し、Q¹ は、リン原子または窒素原子を示し、R¹¹～R¹⁷は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R¹¹～R¹⁷で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項2】下記一般式(II)で表される化合物と、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を含む金属化合物とを反応させることにより得られることを特徴とするオレフィン重合触媒；

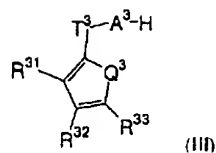
【化2】



(式中、A² は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR²⁵を置換基に有する窒素原子を示し、Q² は、リン原子または窒素原子を示し、R²¹～R²⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R²¹～R²⁵で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項3】下記一般式(III)で表される化合物と、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を含む金属化合物とを反応させることにより得られることを特徴とするオレフィン重合触媒；

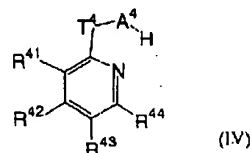
【化3】



(式中、A³ は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR³⁴を置換基に有する窒素原子を示し、Q³ は、酸素原子またはイオウ原子を示し、T³ は、R³⁵およびR³⁶を置換基に有する炭素原子、R³⁵およびR³⁶を置換基に有するケイ素原子、酸素基を有する炭素原子、イオウ基を有する炭素原子、酸素基を有するイオウ原子またはイオウ原子を示し、R³¹～R³⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R³¹～R³⁶で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項4】下記一般式(IV)で表される化合物と、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を含む金属化合物とを反応させることにより得られることを特徴とするオレフィン重合触媒；

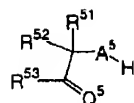
【化4】



(式中、A⁴ は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR⁴⁵を置換基に有する窒素原子を示し、T⁴ は、R⁴⁶およびR⁴⁷を置換基に有するケイ素原子、酸素基を有する炭素原子、イオウ基を有する炭素原子または酸素基を有するイオウ原子を示し、R⁴¹～R⁴⁷は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R⁴¹～R⁴⁷で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項5】下記一般式(V)で表される化合物と、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を含む金属化合物とを反応させることにより得られることを特徴とするオレフィン重合触媒；

【化5】



(V)

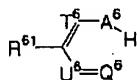
(式中、 A^5 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{54} を置換基に有する窒素原子もしくは R^{55} を置換基に有するリン原子を示し、

Q^5 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{54} を置換基に有する窒素原子もしくは R^{55} を置換基に有するリン原子を示し、

$R^{51} \sim R^{55}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{51} \sim R^{55}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項6】下記一般式(VI)で表される化合物と、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属化合物を含む金属化合物とを反応させることにより得られることを特徴とするオレフィン重合触媒；

【化6】



(VI)

(式中、 A^6 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{62} を置換基に有する窒素原子もしくは R^{63} を置換基に有するリン原子を示し、

Q^6 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{64} を置換基に有する窒素原子を示し、

T^6 は、リン原子もしくは窒素原子であるか、または R^{65} および R^{66} を置換基に有するリン原子を示し、

U^6 は、リン原子もしくは窒素原子であるか、または R^{67} および R^{68} を置換基に有するリン原子もしくは R^{69} を置換基に有する炭素原子を示し、

$R^{61} \sim R^{69}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{61} \sim R^{69}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

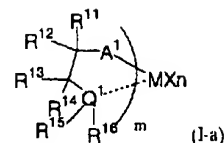
【請求項7】(A) 下記一般式(I-a)で表される遷移金属化合物と、必要に応じて

(B) (B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合触媒；

【化7】



(I-a)

(式中、Mは、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を示し、

mは、1～6の整数を示し、

A^1 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{17} を置換基に有する窒素原子を示し、

Q^1 は、リン原子または窒素原子を示し、

$R^{11} \sim R^{17}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{11} \sim R^{17}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

mが2以上である場合、 A^1 、 Q^1 、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^1 同士、 Q^1 同士、 R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{13} 同士、 R^{14} 同士、 R^{15} 同士、 R^{16} 同士、 R^{17} 同士は互いに連結されていてもよい、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

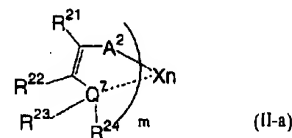
【請求項8】(A) 下記一般式(II-a)で表される遷移金属化合物と、必要に応じて

(B) (B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合触媒；

【化8】



(II-a)

(式中、Mは、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を示し、

mは、1～6の整数を示し、

A^2 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{25} を置換基に有する窒素原子を示し、

Q^2 は、リン原子または窒素原子を示し、

$R^{21} \sim R^{25}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{21} \sim R^{25}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 m が2以上である場合、 A^2 、 Q^2 、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^2 同士、 Q^2 同士、 R^{21} 同士、 R^{22} 同士、 R^{23} 同士、 R^{24} 同士、 R^{25} 同士は互いに連結されていてもよい、

n は、 M の価数を満たす数であり、

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

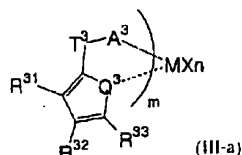
【請求項9】(A)下記一般式(III-a)で表される遷移金属化合物と、必要に応じて

(B)(B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化9】



(式中、 M は周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を示し、

m は、1～6の整数を示し、

A^3 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{34} を置換基に有する窒素原子を示し、

Q^3 は、酸素原子またはイオウ原子を示し、

T^3 は、 R^{35} および R^{36} を置換基に有する炭素原子、 R^{35} および R^{36} を置換基に有するケイ素原子、酸素基を有する炭素原子、イオウ基を有する炭素原子、酸素基を有するイオウ原子またはイオウ原子を示し、

$R^{31} \sim R^{36}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{31} \sim R^{36}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

m が2以上である場合、 A^3 、 Q^3 、 $R^{31} \sim R^{36}$ は、そ

れぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^3 同士、 Q^3 同士、 R^{31} 同士、 R^{32} 同士、 R^{33} 同士、 R^{34} 同士、 R^{35} 同士、 R^{36} 同士は互いに連結されていてもよい、

n は M の価数を満たす数であり、

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

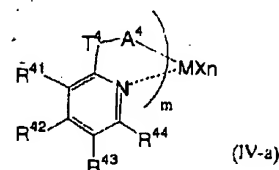
【請求項10】(A)下記一般式(IV-a)で表される遷移金属化合物と、必要に応じて

(B)(B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化10】



(式中、 M は、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を示し、

m は、1～6の整数を示し、

A^4 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{45} を置換基に有する窒素原子を示し、

T^4 は、 R^{46} および R^{47} を置換基に有するケイ素原子、酸素基を有する炭素原子、イオウ基を有する炭素原子または酸素基を有するイオウ原子を示し、

$R^{41} \sim R^{47}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{41} \sim R^{45}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

m が2以上である場合、 A^4 、 Q^4 、 $R^{41} \sim R^{47}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^4 同士、 Q^4 同士、 R^{41} 同士、 R^{42} 同士、 R^{43} 同士、 R^{44} 同士、 R^{45} 同士、 R^{46} 同士、 R^{47} 同士は互いに連結されていてもよい、

n は、 M の価数を満たす数であり、

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アル

ミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

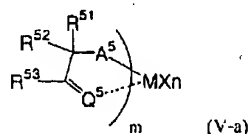
【請求項11】(A)下記一般式(V-a)で表される遷移金属化合物と、必要に応じて

(B) (B-1)有機金屬化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒;

【化 1 1】



(式中、Mは、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を示し、

m は、 $1 \sim 6$ の整数を示し、

A⁵、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR⁵⁴を置換基に有する窒素原子もしくはR⁵⁵を置換基に有するリン原子を示し、

Q⁵ は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R⁵⁴を置換基に有する窒素原子もしくは R⁵⁵を置換基に有するリン原子を示し、

R⁵¹~R⁵⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R⁵¹~R⁵⁵で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

mが2以上である場合、 A^5 、 Q^5 、 $R^{51} \sim R^{56}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^5 同士、 Q^5 同士、 R^{51} 同士、 R^{52} 同士、 R^{53} 同士、 R^{54} 同士、 R^{55} 同士は互いに連結されていてもよい。

n は、 M の価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

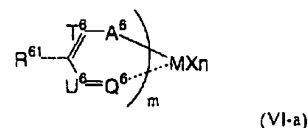
【請求項12】(A) 下記一般式(VI-a)で表される遷移金属化合物と、必要に応じて

(B) (B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化12】



(式中、Mは、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を示し、

mは、1～6の整数を示し、

A⁶ は、酸素原子、イオウ原子、R⁶²を置換基に有する窒素原子、またはR⁶³を置換基に有するリン原子を示す。

Q⁶ は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R⁶⁴ を置換基に有する窒素原子を示し、

T⁶ は、リン原子もしくは窒素原子であるか、またはR⁶⁵およびR⁶⁶を置換基に有するリン原子を示し、

U⁶ は、リン原子もしくは窒素原子であるか、またはR⁶⁷およびR⁶⁸を置換基に有するリン原子もしくはR⁶⁹を置換基に有する炭素原子を示し、

R⁶¹~R⁶⁹は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R⁶¹~R⁶⁹で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

mが2以上である場合、 A^6 、 Q^6 、 $R^{61} \sim R^{66}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^6 同士、 Q^6 同士、 R^{61} 同士、 R^{62} 同士、 R^{63} 同士、 R^{64} 同士、 R^{65} 同士、 R^{66} 同士、 R^{67} 同士、 R^{68} 同士、 R^{69} 同士は互いに連結されていてもよい、

n は、 M の価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）

【請求項 13】請求項 1～12 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体を得られるという特徴がある。このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報参照)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報参照)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてジイミン構造の配位子を持った遷移金属化合物(国際公開特許第9623010号参照)が提案されている。

【0003】ところでポリオレフィンは、一般に機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。

【0004】このような状況のもとオレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうるようなオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法の出現が望まれている。

【0005】

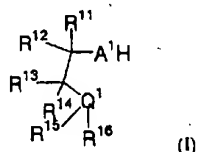
【発明の目的】本発明は上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、オレフィン重合活性を発揮する新たな触媒および該触媒を用いるオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒の態様には、下記一般式(I)ないし(VI)のいずれかで表される化合物と、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を含む金属化合物とを反応させることにより得られるものがある；

【0007】

【化13】

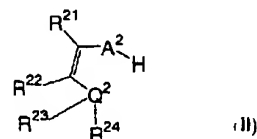


【0008】(式中、A¹は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR¹⁷を置換基に有する窒素原子を示し、Q¹は、リン原子または窒素原子を示し、R¹¹～R¹⁷は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R¹¹～R¹⁷で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

有基を示し、R¹¹～R¹⁷で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【0009】

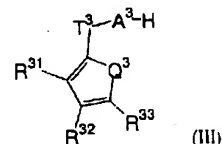
【化14】



【0010】(式中、A²は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR²⁵を置換基に有する窒素原子を示し、Q²は、リン原子または窒素原子を示し、R²¹～R²⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R²¹～R²⁵で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【0011】

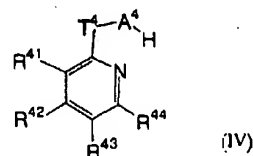
【化15】



【0012】(式中、A³は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR³⁵を置換基に有する窒素原子を示し、Q³は、酸素原子またはイオウ原子を示し、T³は、R³⁵およびR³⁶を置換基に有する炭素原子、R³⁵およびR³⁶を置換基に有するケイ素原子、酸素基を有する炭素原子、イオウ基を有する炭素原子、酸素基を有するイオウ原子またはイオウ原子を示し、R³¹～R³⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R³¹～R³⁶で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【0013】

【化16】

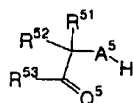


【0014】(式中、A⁴は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR⁴⁵を置換基に有する窒素原子を示し、T⁴は、R⁴⁵およびR⁴⁷を置換基に有するケイ素原子、酸素基を有する炭素原子、イオウ基を有する炭素

原子または酸素基を有するイオウ原子を示し、 $R^{41} \sim R^{47}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{41} \sim R^{47}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。）

【0015】

【化17】

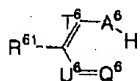


(V)

【0016】(式中、 A^5 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{54} を置換基に有する窒素原子もしくは R^{55} を置換基に有するリン原子を示し、 Q^5 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{54} を置換基に有する窒素原子もしくは R^{55} を置換基に有するリン原子を示し、 $R^{51} \sim R^{55}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{51} \sim R^{55}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【0017】

【化18】



(VI)

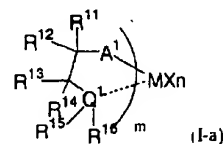
【0018】(式中、 A^6 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{62} を置換基に有する窒素原子もしくは R^{63} を置換基に有するリン原子を示し、 Q^6 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{64} を置換基に有する窒素原子を示し、 T^6 は、リン原子もしくは窒素原子であるか、または R^{65} および R^{66} を置換基に有するリン原子を示し、 U^6 は、リン原子もしくは窒素原子であるか、または R^{67} および R^{68} を置換基に有するリン原子もしくは R^{69} を置換基に有する炭素原子を示し、 $R^{61} \sim R^{69}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{61} \sim R^{69}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒の他の態様に

は、(A)下記一般式(I-a)ないし(VI-a)のいずれかで表される遷移金属化合物と、必要に応じて(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるものがある。

【0019】

【化19】

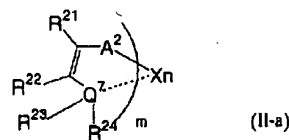


(I-a)

【0020】(式中、Mは、周期表第3～9族、好ましくは第3～7族から選ばれる遷移金属原子、特に好ましくはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを示し、mは、1～6の整数、好ましくは2を示し、 A^1 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{17} を置換基に有する窒素原子を示し、 Q^1 は、リン原子または窒素原子を示し、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{11} \sim R^{17}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、mが2以上である場合、 A^1 、 Q^1 、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^1 同士、 Q^1 同士、 R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{13} 同士、 R^{14} 同士、 R^{15} 同士、 R^{16} 同士、 R^{17} 同士は互いに連結されていてもよい、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0021】

【化20】



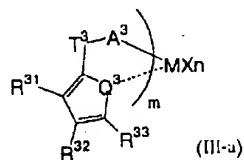
(II-a)

【0022】(式中、Mは、周期表第3～9族、好ましくは第3～7族から選ばれる遷移金属原子、特に好ましくはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを示し、mは、1～6の整数、好ましくは2を示し、 A^2 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{25} を置換基

に有する窒素原子を示し、 Q^2 は、リン原子または窒素原子を示し、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{21} \sim R^{25}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 m が2以上である場合、 A^2 、 Q^2 、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^2 同士、 Q^2 同士、 R^{21} 同士、 R^{22} 同士、 R^{23} 同士、 R^{24} 同士、 R^{25} 同士は互いに連結されていてもよい、 n は、 M の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0023】

【化21】

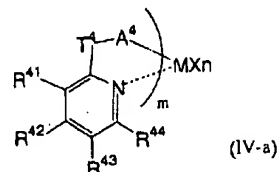


【0024】(式中、 M は、周期表第3～9族、好ましくは第3～7族から選ばれる遷移金属原子、特に好ましくはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを示し、 m は、1～6の整数、好ましくは2を示し、 A^3 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{34} を置換基に有する窒素原子を示し、 Q^3 は、酸素原子またはイオウ原子を示し、 T^3 は、 R^{35} および R^{36} を置換基に有する炭素原子、 R^{35} および R^{36} を置換基に有するケイ素原子、酸素基を有する炭素原子、イオウ基を有する炭素原子、酸素基を有するイオウ原子またはイオウ原子を示し、 $R^{31} \sim R^{36}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{31} \sim R^{36}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 m が2以上である場合、 A^3 、 Q^3 、 $R^{31} \sim R^{36}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^3 同士、 Q^3 同士、 R^{31} 同士、 R^{32} 同士、 R^{33} 同士、 R^{34} 同士、 R^{35} 同士、 R^{36} 同士は互いに連結されていてもよい、 n は M の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、

リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0025】

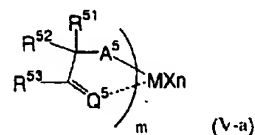
【化22】



【0026】(式中、 M は、周期表第3～9族、好ましくは第3～7族から選ばれる遷移金属原子、特に好ましくはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを示し、 m は、1～6の整数、好ましくは2を示し、 A^4 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{45} を置換基に有する窒素原子を示し、 T^4 は、 R^{46} および R^{47} を置換基に有するケイ素原子、酸素基を有する炭素原子、イオウ基を有する炭素原子または酸素基を有するイオウ原子を示し、 $R^{41} \sim R^{47}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{41} \sim R^{47}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 m が2以上である場合、 A^4 、 Q^4 、 $R^{41} \sim R^{47}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^4 同士、 Q^4 同士、 R^{41} 同士、 R^{42} 同士、 R^{43} 同士、 R^{44} 同士、 R^{45} 同士、 R^{46} 同士、 R^{47} 同士は互いに連結されていてもよい、 n は、 M の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0027】

【化23】

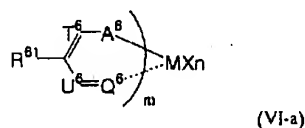


【0028】(式中、 M は、周期表第3～9族、好ましくは第3～7族から選ばれる遷移金属原子、特に好ましくはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを示し、 m

は、1～6の整数、好ましくは2を示し、 A^5 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{54} を置換基に有する窒素原子もしくは R^{55} を置換基に有するリン原子を示し、 Q^5 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{54} を置換基に有する窒素原子もしくは R^{55} を置換基に有するリン原子を示し、 $R^{51} \sim R^{55}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{51} \sim R^{55}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 m が2以上である場合、 A^5 、 Q^5 、 $R^{51} \sim R^{55}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^5 同士、 Q^5 同士、 R^{51} 同士、 R^{52} 同士、 R^{53} 同士、 R^{54} 同士、 R^{55} 同士は互いに連結されていてもよい、 n は、 M の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0029】

【化24】



【0030】(式中、 M は、周期表第3～9族、好ましくは第3～7族から選ばれる遷移金属原子、特に好ましくはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを示し、 m は、1～6の整数、好ましくは2を示し、 A^6 は、酸素原子、イオウ原子、 R^{62} を置換基に有する窒素原子、または R^{63} を置換基に有するリン原子を示す。

【0031】 Q^6 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{64} を置換基に有する窒素原子を示し、 T^6 は、リン原子もしくは窒素原子であるか、または R^{65} および R^{66} を置換基に有するリン原子を示し、 U^6 は、リン原子もしくは窒素原子であるか、または R^{67} および R^{68} を置換基に有するリン原子もしくは R^{69} を置換基に有する炭素原子を示し、 $R^{61} \sim R^{69}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $R^{61} \sim R^{69}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 m が2以上である場合、 A^6 、 Q^6 、 R

$^{61} \sim R^{66}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^6 同士、 Q^6 同士、 R^{61} 同士、 R^{62} 同士、 R^{63} 同士、 R^{64} 同士、 R^{65} 同士、 R^{66} 同士、 R^{67} 同士、 R^{68} 同士、 R^{69} 同士は互いに連結されていてもよい、 n は、 M の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。) 本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記オレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することの特徴としている。

【0032】

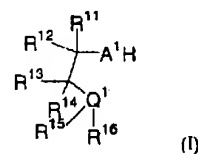
【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0033】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、下記一般式(I)ないし(VI)のいずれかで表される化合物と、周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を含む金属化合物とを反応させることにより得られる。

【0034】まず、一般式(I)ないし(VI)で表される化合物について順次説明する。

【0035】

【化25】



【0036】式中、 A^1 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{17} を置換基に有する窒素原子〔 $-N(R^{17})-$ 〕を示す。 Q^1 は、リン原子または窒素原子を示す。

【0037】 $R^{11} \sim R^{17}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。

【0038】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、ネオペンチル、 n -ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、プロベニル、イソプロベニル、シクロヘキセニルな

どの炭素原子数が2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20のシクロアルキル基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5~30のシクロペンタジエニル骨格を有する炭化水素基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基；トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキルアリール基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；などが挙げられる。

【0039】上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、このような炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1~30、好ましくは1~20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0040】また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含イオウ化合物など残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1~20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0041】窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基；アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどのアミド基；アセトイミド、ベンズイミドなどが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどのイミノ基などが挙げられる。

【0042】ホウ素含有基としては、 $-BR'R''$ （ただしR'およびR''は、互いに同一でも異なってもよく、上記炭化水素基または酸素含有基を示し、またR'およびR''は互いに連結して環を形成してもよい）が挙げられる。

【0043】イオウ含有基としてはメチルスルフォネー

ト、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；メチルチオ、エチルチオなどのアルキルチオ基；フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオなどのアリールチオ基；アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどのチオエステル基；スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどのスルホンエステル基；フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどスルホンアミド基などが挙げられる。

【0044】リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

【0045】ケイ素含有基としては、シリル基；シロキシ基；メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、ジフェニルメチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシロキシなどの炭化水素置換シロキシ基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0046】これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましく、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

【0047】ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。R¹¹~R¹⁷として

は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。

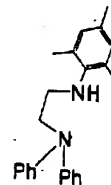
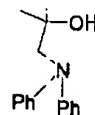
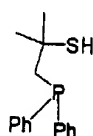
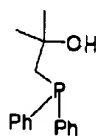
【0048】上記のような $R^{11} \sim R^{17}$ で示される基は、これらのうちの2個以上が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0049】以下に、上記一般式(I)で表される化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

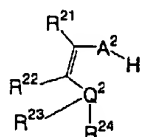
【0050】

【化26】



【0051】

【化27】



(II)

【0052】式中、 A^2 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{25} を置換基に有する窒素原子〔 $-N(R^{25})-$ 〕を示す。 Q^2 は、リン原子または窒素原子を示す。

【0053】 $R^{21} \sim R^{25}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記 $R^{11} \sim R$

R^{17} と同様の基が挙げられる。

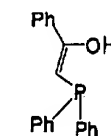
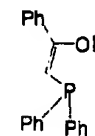
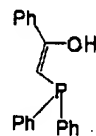
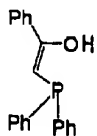
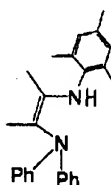
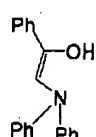
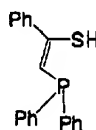
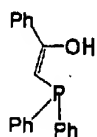
【0054】 $R^{21} \sim R^{25}$ としては、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。

【0055】上記のような $R^{21} \sim R^{25}$ で示される基は、これらのうちの2個以上が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0056】以下に、上記一般式(II)で表される化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

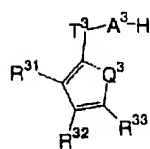
【0057】

【化28】



【0058】

【化29】



(III)

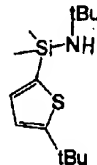
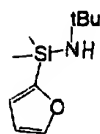
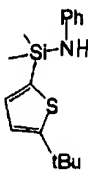
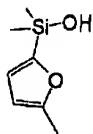
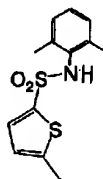
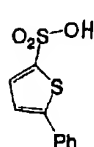
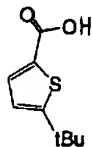
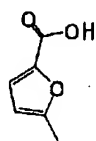
【0059】式中、 A^3 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{34} を置換基に有する窒素原子〔 $-N(R^{34})-$ 〕を示す。

【0060】 T^3 は、 R^{35} および R^{36} を置換基に有する炭素原子〔 $-C(R^{35})(R^{36})-$ 〕、 R^{35} および R^{36} を置換基に有するケイ素原子〔 $-Si(R^{35})(R^{36})-$ 〕、酸素基を有する炭素原子〔 $-C(O)-$ 〕、イオウ基を有する炭素原子〔 $-C(S)-$ 〕、酸素基を有するイオウ原子〔 $-S(O_2)-$ 、 $-S(O)-$ 〕またはイオウ原子を示す。

【0061】 R^{35} および R^{36} を置換基に有する炭素原子

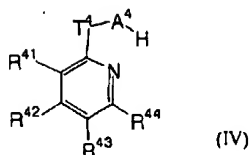
としては、メチレン、ジメチルメチレン、ジフェニルメチレンなどが挙げられる。R³⁵およびR³⁶を置換基に有するケイ素原子としては、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどが挙げられる。

【0062】R³¹~R³⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記R¹¹~R¹⁷と同様の基が挙げられる。



【0067】

【化31】



【0068】式中、A⁴は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR⁴⁵を置換基に有する窒素原子〔-N(R⁴⁵)-〕を示す。T⁴は、R⁴⁶およびR⁴⁷を置換基に有するケイ素原子〔-Si(R⁴⁶)(R⁴⁷)-〕、酸素基を有する炭素原子〔-C(O)-〕、イオウ基を有する炭素原子〔-C(S)-〕または酸素基を有するイオウ原子〔-S(O₂)-、-S(O)-〕を示す。

【0069】R⁴⁶およびR⁴⁷を置換基に有するケイ素原子としては、前記T³と同様の基が挙げられる。R⁴¹~R⁴⁷は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残

【0063】R³¹~R³⁶としては、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。

【0064】上記のようなR³¹~R³⁶で示される基は、これらのうちの2個以上が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0065】以下に、上記一般式(III)で表される化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0066】

【化30】

基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記R¹¹~R¹⁷と同様の基が挙げられる。

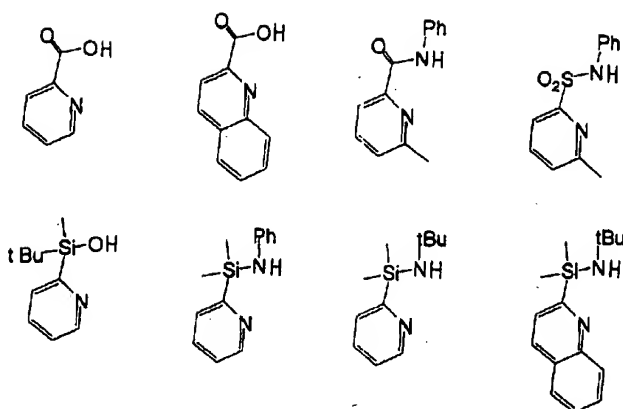
【0070】R⁴¹~R⁴⁷としては、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。

【0071】上記のようなR⁴¹~R⁴⁷で示される基は、これらのうちの2個以上が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

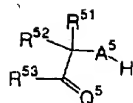
【0072】以下に、上記一般式(IV)で表される化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0073】

【化32】



【0074】
【化33】



(V)

【0075】式中、 A^5 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{54} を置換基に有する窒素原子〔 $-N(R^{54})-$ 〕もしくは R^{55} を置換基に有するリン原子〔 $-P(R^{55})-$ 〕を示す。

【0076】 Q^5 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{54} を置換基に有する窒素原子〔 $=N(R^{54})$ 〕もしくは R^{55} を置換基に有するリン原子〔 $=P(R^{55})$ 〕を示す。

【0077】 $R^{51} \sim R^{55}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ

含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記 $R^{11} \sim R^{17}$ と同様の基が挙げられる。

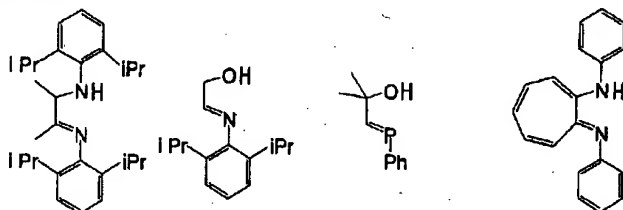
【0078】 $R^{51} \sim R^{55}$ としては、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。

【0079】上記のような $R^{51} \sim R^{55}$ で示される基は、これらのうちの2個以上が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

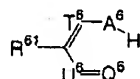
【0080】以下に、上記一般式(V)で表される化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0081】

【化34】



【0082】
【化35】



(VI)

【0083】式中、 A^6 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{62} を置換基に有する窒素原子〔 $-N(R^{62})-$ 〕もしくは R^{63} を置換基に有するリン原子〔 $-P(R^{63})-$ 〕を示す。

【0084】 Q^6 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{64} を置換基に有する窒素原子〔 $=N(R^{64})$ 〕

を示す。 T^6 は、リン原子もしくは窒素原子であるか、または R^{65} および R^{66} を置換基に有するリン原子〔 $=P(R^{65})(R^{66})-$ 〕を示す。

【0085】 U^6 は、リン原子もしくは窒素原子であるか、または R^{67} および R^{68} を置換基に有するリン原子〔 $-P(R^{67})(R^{68})-$ 〕もしくは R^{69} を置換基に有する炭素原子〔 $-C(R^{69})-$ 〕を示す。

【0086】 $R^{61} \sim R^{69}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記 $R^{11} \sim R^{17}$

¹⁷と同様の基が挙げられる。

【0087】 $R^{61} \sim R^{69}$ としては、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。

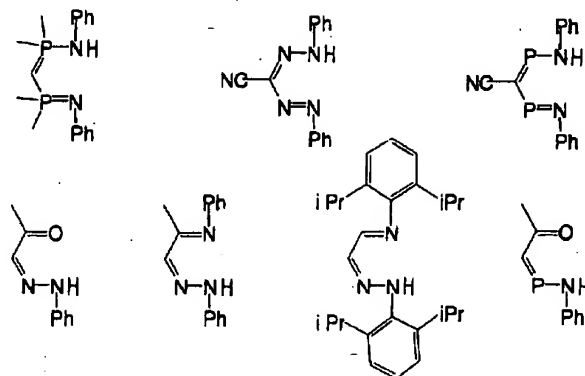
【0088】上記のような $R^{61} \sim R^{69}$ で示される基は、これらのうちの2個以上が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成

成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0089】以下に、上記一般式(VI)で表される化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0090】

【化36】



【0091】上記一般式(I)ないし(VI)のいずれかで表される化合物と反応させる周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を含む金属化合物は、下記一般式(VII)で表される。

【0092】 $MX_k \quad \dots (VII)$

式中、Mは、周期表第3～9族(第3族にはランタノイドも含まれる)から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウムなどである。これらのなかでは第3～7族の遷移金属が好ましく、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0093】kは、遷移金属原子Mの価数を満たす数であり、具体的には1～6の整数である。すなわち2価金属ではk=2、3価金属ではk=3、4価金属ではk=4、5価金属ではk=5、6価金属ではk=6である。例えばTi(IV)の場合k=4、Ti(III)の場合k=3などとなる。

【0094】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。

【0095】ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記一般式(I)の $R^{11} \sim R^{17}$ で例示したものと同様のものが挙げられる。これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

【0096】また、ヘテロ環式化合物残基としては、前記一般式(I)の $R^{11} \sim R^{17}$ で例示したものと同様のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。酸素含有基としてはヒドロキシ基；カルボニル基；メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリールキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；ホルミル、アセチル、ベンゾイル、p-クロロベンゾイル、p-メトキシベンゾイルなどのアシル基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどエステル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0097】窒素含有基として具体的には、前記一般式(I)の $R^{11} \sim R^{17}$ で例示したものと同様のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ホウ素含有基として具体的には、前記一般式(I)の $R^{11} \sim R^{17}$ で例示したものと同様のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0098】イオウ含有基としては、前記一般式(I)の $R^{11} \sim R^{17}$ で例示したものと同様のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基(ホスフィド基)；ホスホン

酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0099】ハロゲン含有基として具体的には、 $P F_6$ 、 $B F_4$ などのフッ素含有基、 $C l O_4$ 、 $S b C l_6$ などの塩素含有基、 $I O_4$ などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0100】アルミニウム含有基として具体的には、 $A l R_4$ （ R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0101】ケイ素含有基として具体的には、前記一般式（I）の $R^{11} \sim R^{17}$ で例示したものと同様のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ゲルマニウム含有基として具体的には、前記一般式（I）の $R^{11} \sim R^{17}$ で例示したものと同様のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0102】スズ含有基としては、前記一般式（I）の $R^{11} \sim R^{17}$ で例示したものと同様のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、ハロゲン原子、アルキル基が好ましく、さらには塩素、臭素、メチル基が好ましい。

【0103】なお、 k が2以上の場合、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。前記一般式（VII）で表される金属化合物の具体例としては、 $T i C l_3$ 、 $T i C l_4$ 、 $T i B r_3$ 、 $T i B r_4$ 、 $T i (C H_2 C_6 H_5)_4$ 、 $T i (N (i-P r)_3)_4$ 、 $Z r C l_4$ 、 $Z r B r_4$ 、 $Z r (C H_2 C_6 H_5)_4$ 、 $Z r (N (i-P r)_3)_4$ 、 $H f B r_4$ 、 $H f C l_4$ 、 $V C l_4$ 、 $V C l_5$ 、 $V B r_4$ 、 $V B r_5$ 、 $N b C l_5$ 、 $N b B r_5$ 、 $T a C l_5$ 、 $T a B r_4$ 、 $T i (a c a c)_4$ 、 $T i (a c a c)_3$ 、 $F e C l_2$ 、 $F e C l_3$ 、 $F e B r_2$ 、 $F e B r_3$ 、 $C o C l_2$ 、 $C o C l_3$ 、 $C o B r_2$ 、 $C o B r_3$ 、 $R h C l_2$ 、 $R h C l_3$ 、 $R h B r_2$ 、 $R h B r_3$ および、これらとTHF（テトラヒドロフラン）、アセトニトリル、ジエチルエーテルなどとの錯体などが挙げられる。

【0104】上記一般式（I）ないし（VI）のいずれかで表される化合物（以下「配位子化合物」ということがある。）と、上記周期表第3～9族から選ばれる遷移金属原子を含む金属化合物（以下「金属化合物」ということがある。）とを反応させる方法として具体的には、例えば溶媒に溶解した配位子化合物と、金属化合物とを直接反応させる方法、配位子化合物に必要に応じて塩基を接触させた後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下混合し、 $-78^{\circ}C$ から室温、もしくは還流条件下で、1時間から24時間程度攪拌する方法などがある。

【0105】上記方法で用いられる溶媒としては、エーテル、テトラヒドロフランなどの極性溶媒；トルエンな

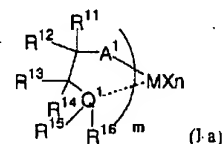
どの炭化水素溶媒が好ましいが、この限りではない。塩基としては、 n -ブチルリチウムなどのリチウム塩；水素化ナトリウムなどのナトリウム塩；ピリジン、トリエチルアミンなどの含窒素化合物などが好ましいが、この限りではない。

【0106】また、本発明の他の態様に係るオレフィン重合用触媒は、（A）下記一般式（I-a）ないし（VI-a）のいずれかで表される遷移金属化合物と、必要に応じて（B）（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる。

【0107】まず、一般式（I-a）ないし（VI-a）で表される遷移金属化合物について説明する。

【0108】

【化37】



【0109】式中、 M は、周期表第3～9族の遷移金属原子を示し、具体的には前記一般式（VII）中の M と同様である。これらのなかでは第3～7族の遷移金属原子が好ましく、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。

【0110】 m は、1～6の整数であり、好ましくは2～4であり、特に好ましくは2である。 A^1 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{17} を置換基に有する窒素原子（ $-N(R^{17})-$ ）を示す。

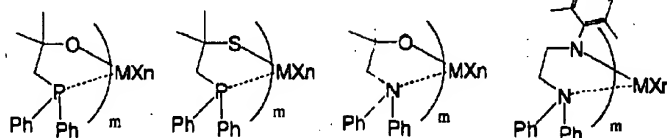
【0111】 Q^1 は、リン原子または窒素原子を示す。 $R^{11} \sim R^{17}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記一般式（I）中の $R^{11} \sim R^{17}$ と同様の基を示し、 $R^{11} \sim R^{17}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0112】なお、 m が2以上である場合、 A^1 、 Q^1 、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^1 同士、 Q^1 同士、 R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{13} 同士、 R^{14} 同士、 R^{15} 同士、 R^{16} 同士、 R^{17} 同士は互いに連結されていてもよい。

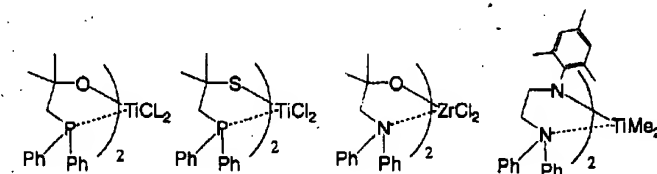
【0113】 n は、 M の価数を満たす数である。 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には前記一般式（VII）中の X と

同様である。なお、 n が2以上の場合には、 X で示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0114】以下に、上記一般式 (I-a) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例において M は遷移金属元素であり、個々には、 $Sc(III)$ 、 $Ti(III)$ 、 $Ti(IV)$ 、 $Zr(III)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Hf(IV)$ 、 $V(IV)$ 、 $Nb(V)$ 、 $Ta(V)$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)$ 、 $Rh(II)$ 、 $Rh(III)$ 、 $Rh(IV)$ などを示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは特に、 $Ti(IV)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Hf(IV)$ が好ましい。



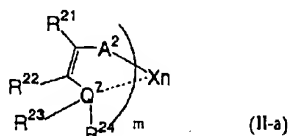
【0118】次に、上記一般式 (I-a) で表される遷移金属化合物のより具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。



【0120】なお、上記例示中、 Ph はフェニル基を示す。

【0121】

【化40】



【0122】式中、 M は、周期表第3～9族の遷移金属原子を示し、具体的には前記一般式 (VII) 中の M と同様である。これらのなかでは第3～7族の遷移金属原子が好ましく、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。

【0123】 m は、1～6の整数であり、好ましくは2～4であり、特に好ましくは2である。 A^2 は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、または R^{25} を置換基に有する窒素原子 $[-N(R^{25})-]$ を示す。

【0124】 Q^2 は、リン原子または窒素原子を示す。 $R^{21} \sim R^{25}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン

【0115】 m は1～6の整数である。 n は金属 M の価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属では $n=0$ 、3価金属では $n=1$ 、4価金属では $n=2$ 、5価金属では $n=3$ になる。たとえば金属が $Ti(IV)$ の場合は $n=2$ であり、 $Zr(IV)$ の場合は $n=2$ であり、 $Hf(IV)$ の場合は $n=2$ である。

【0116】 X は、 Cl 、 Br などのハロゲン、メチルなどのアルキル基などを示すが、これらに限定されるものではない。また、 n が2以上である場合は、これらは同じであっても異なってもよい。

【0117】

【化38】

【0119】

【化39】

含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記一般式 (II) 中の $R^{21} \sim R^{25}$ と同様の基を示し、 $R^{21} \sim R^{25}$ で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0125】なお、 m が2以上である場合、 A^2 、 Q^2 、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、また A^2 同士、 Q^2 同士、 R^{21} 同士、 R^{22} 同士、 R^{23} 同士、 R^{24} 同士、 R^{25} 同士は互いに連結されていてもよい、 n は、 M の価数を満たす数である。

【0126】 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には前記一般式 (VII) 中の X と同様である。なお、 n が2以上の場合には、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0127】以下に、上記一般式 (II-a) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例において M は遷移金

属元素であり、個々には、Sc(III)、Ti(III)、Ti(IV)、Zr(III)、Zr(IV)、Hf(IV)、V(IV)、Nb(V)、Ta(V)、Co(II)、Co(III)、Rh(II)、Rh(III)、Rh(IV)などを示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは特に、Ti(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)が好ましい。

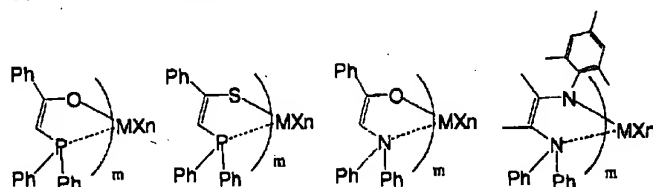
【0128】mは1～6の整数である。nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属ではn=0、3価金属ではn=1、4価金属ではn=2、5価金属ではn=

3になる。たとえば金属がTi(IV)の場合はn=2であり、Zr(IV)の場合はn=2であり、Hf(IV)の場合はn=2である。

【0129】Xは、Cl、Brなどのハロゲン、メチルなどのアルキル基などを示すが、これらに限定されるものではない。また、nが2以上である場合は、これらは同じであっても異なってもよい。

【0130】

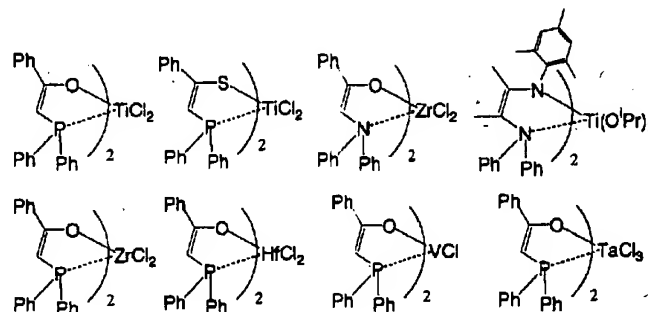
【化41】



【0131】次に、上記一般式(II-a)で表される遷移金属化合物のより具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0132】

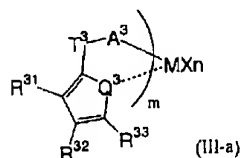
【化42】



【0133】なお、上記例示中、Phはフェニル基を示す。

【0134】

【化43】



【0135】式中、Mは、周期表第3～9族の遷移金属原子を示し、具体的には前記一般式(VII)中のMと同様である。これらのなかでは第3～7族の遷移金属原子が好ましく、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。

【0136】mは、1～6の整数であり、好ましくは2～4であり、特に好ましくは2である。A³は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR³⁴を置換基に有する窒素原子[−N(R³⁴)−]を示す。

【0137】Q³は、酸素原子またはイオウ原子を示す。T³は、R³⁵およびR³⁶を置換基に有する炭素原子

[−C(R³⁵)(R³⁶)−]、R³⁵およびR³⁶を置換基に有するケイ素原子[−Si(R³⁵)(R³⁶)−]、酸素基を有する炭素原子[−C(O)−]、イオウ基を有する炭素原子[−C(S)−]、酸素基を有するイオウ原子[−S(O₂)−]、−S(O)−またはイオウ原子を示す。

【0138】R³⁵およびR³⁶を置換基に有する炭素原子、R³⁵およびR³⁶を置換基に有するケイ素原子として具体的には、前記一般式(III)中のT³と同様の基が挙げられる。

【0139】R³¹～R³⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記一般式(III)中のR³¹～R³⁶と同様の基を示し、R³¹～R³⁶で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。なお、mが2以上である場合、A³、Q³、R³¹～R³⁶は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、またA³同士、Q³同士、R³¹同士、R³²同士、R³³同士、R³⁴同士、R³⁵同士、R³⁶同士は互いに連結されていてもよい、nはMの価数を満た

す数である。

【0140】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には前記一般式(VII)中のXと同様である。nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0141】以下に、上記一般式(III-a)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例においてMは遷移金属元素であり、個々には、Sc(III)、Ti(III)、Ti(IV)、Zr(III)、Zr(IV)、Hf(IV)、V(IV)、Nb(V)、Ta(V)、Co(II)、Co(III)、Rh(II)、R

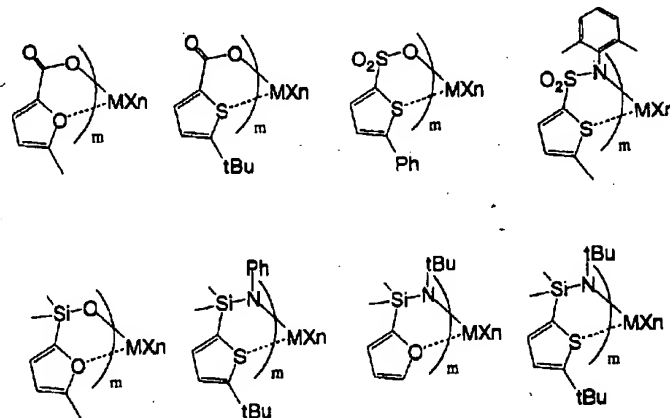
h(III)、Rh(IV)などを示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは特に、Ti(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)が好ましい。

【0142】mは1~6の整数である。nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属ではn=0、3価金属ではn=1、4価金属ではn=2、5価金属ではn=3になる。たとえば金属がTi(IV)の場合はn=2であり、Zr(IV)の場合はn=2であり、Hf(IV)の場合はn=2である。

【0143】Xは、Cl、Brなどのハロゲン、メチルなどのアルキル基などを示すが、これらに限定されるものではない。また、nが2以上である場合は、これらは同じであっても異なってもよい。

【0144】

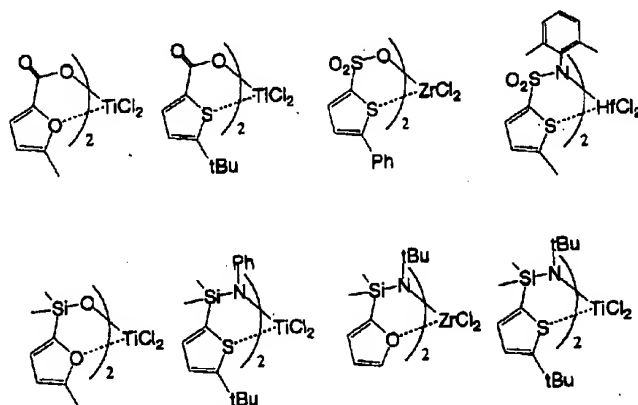
【化44】



【0145】次に、上記一般式(III-a)で表される遷移金属化合物のより具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0146】

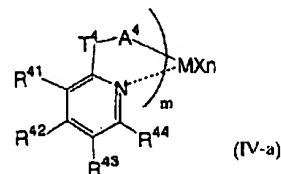
【化45】



【0147】なお、上記例示中、Phはフェニル基、tBuはtert-ブチル基を示す。

【0148】

【化46】



(IV-a)

【0149】(式中、Mは、周期表第3～9族の遷移金属原子を示し、具体的には前記一般式(VII)中のMと同様である。これらのなかでは第3～7族の遷移金属原子が好ましく、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。

【0150】mは、1～6の整数であり、好ましくは2～4であり、特に好ましくは2である。A⁴は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR⁴⁶を置換基に有する窒素原子〔-N(R⁴⁶)-〕を示す。

【0151】T⁴は、R⁴⁶およびR⁴⁷を置換基に有するケイ素原子〔-Si(R⁴⁶)(R⁴⁷)-〕、酸素基を有する炭素原子〔-C(O)-〕、イオウ基を有する炭素原子〔-C(S)-〕または酸素基を有するイオウ原子〔-S(O₂)-、-S(O)-〕を示す。

【0152】R⁴⁶およびR⁴⁷を置換基に有するケイ素原子として具体的には、前記一般式(IV)中のT⁴と同様の基が挙げられる。R⁴¹～R⁴⁷は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記一般式(IV)中のR⁴¹～R⁴⁷と同様の基を示し、R⁴¹～R⁴⁷で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0153】なお、mが2以上である場合、A⁴、Q⁴、R⁴¹～R⁴⁷は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、またA⁴同士、Q⁴同士、R⁴¹同士、R⁴²同士、R⁴³同士、R⁴⁴同士、R⁴⁵同士、R⁴⁶同士、R⁴⁷同士は互いに連結されていてもよい。

【0154】nは、Mの価数を満たす数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には前記一般式(VII)中のXと同様である。nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

以下に、上記一般式(IV-a)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

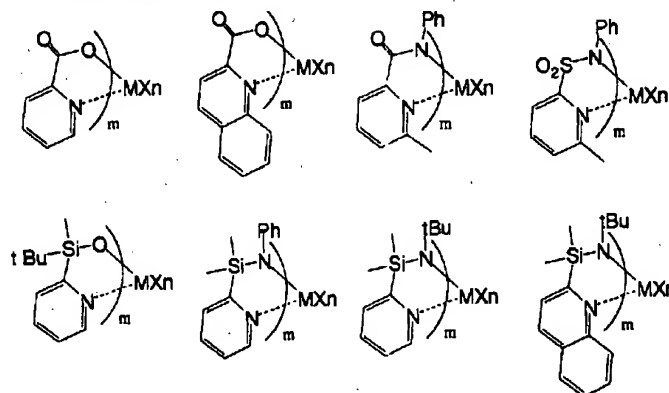
【0155】なお、下記具体例においてMは遷移金属元素であり、個々には、Sc(III)、Ti(III)、Ti(IV)、Zr(III)、Zr(IV)、Hf(IV)、V(IV)、Nb(V)、Ta(V)、Co(II)、Co(III)、Rh(II)、Rh(III)、Rh(IV)などを示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは特に、Ti(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)が好ましい。

【0156】mは1～6の整数である。nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属ではn=0、3価金属ではn=1、4価金属ではn=2、5価金属ではn=3になる。たとえば金属がTi(IV)の場合はn=2であり、Zr(IV)の場合はn=2であり、Hf(IV)の場合はn=2である。

【0157】Xは、Cl、Brなどのハロゲン、メチルなどのアルキル基などを示すが、これらに限定されるものではない。また、nが2以上である場合は、これらは同じであっても異なってもよい。

【0158】

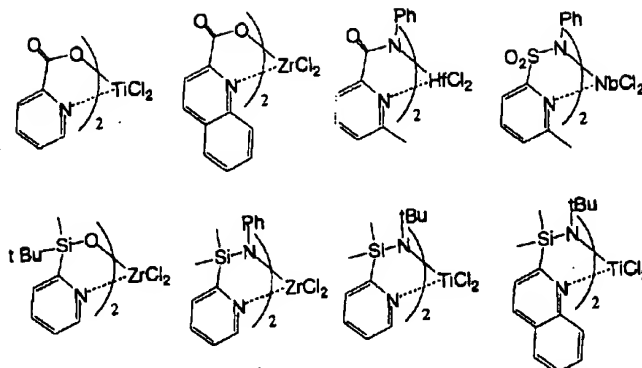
【化47】



【0159】次に、上記一般式(IV-a)で表される遷移金属化合物のより具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0160】

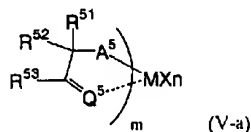
【化48】



【0161】なお、上記例示中、Phはフェニル基、t Buはtert-ブチル基を示す。

【0162】

【化49】



【0163】(式中、Mは、周期表第3～9族の遷移金属原子を示し、具体的には前記一般式(VII)中のMと同様である。これらのなかでは第3～7族の遷移金属原子が好ましく、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。

【0164】mは、1～6の整数であり、好ましくは2～4であり、特に好ましくは2である。A⁵は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR⁵⁴を置換基に有する窒素原子[–N(R⁵⁴)–]もしくはR⁵⁵を置換基に有するリン原子[–P(R⁵⁵)–]を示す。

【0165】Q⁵は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR⁵⁴を置換基に有する窒素原子[=N(R⁵⁴)]もしくはR⁵⁵を置換基に有するリン原子[=P(R⁵⁵)]を示す。

【0166】R⁵¹～R⁵⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記一般式(V)中のR⁵¹～R⁵⁵と同様の基を示し、R⁵¹～R⁵⁶で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、なお、mが2以上である場合、A⁵、Q⁵、R⁵¹～R⁵⁶は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、またA⁵同士、Q⁵同士、R⁵¹同士、R⁵²

同士、R⁵³同士、R⁵⁴同士、R⁵⁵同士は互いに連結されていてもよい。

【0167】nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には前記一般式(VII)中のXと同様である。nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

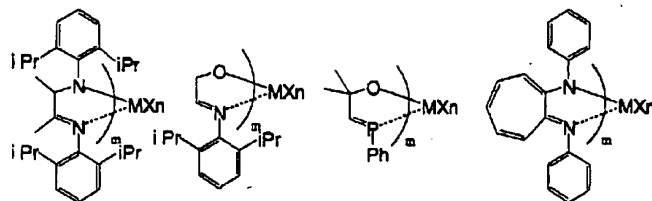
【0168】以下に、上記一般式(V-a)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例においてMは遷移金属元素であり、個々には、Sc(III)、Ti(III)、Ti(IV)、Zr(III)、Zr(IV)、Hf(IV)、V(IV)、Nb(V)、Ta(V)、Co(II)、Co(III)、Rh(II)、Rh(III)、Rh(IV)などを示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは特に、Ti(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)が好ましい。

【0169】mは1～6の整数である。nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属ではn=0、3価金属ではn=1、4価金属ではn=2、5価金属ではn=3になる。たとえば金属がTi(IV)の場合はn=2であり、Zr(IV)の場合はn=2であり、Hf(IV)の場合はn=2である。

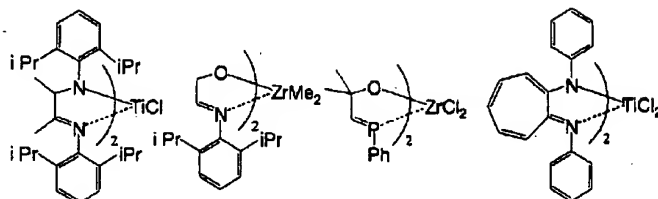
【0170】Xは、Cl、Brなどのハロゲン、メチルなどのアルキル基などを示すが、これらに限定されるものではない。また、nが2以上である場合は、これらは同じであっても異なってもよい。

【0171】

【化50】

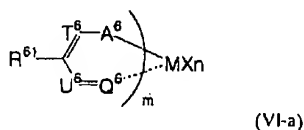


【0172】次に、上記一般式 (V-a) で表される遷移金属化合物のより具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。



【0174】なお、上記例示中、Phはフェニル基、iPrはイソプロピル基を示す。

【0175】
【化52】



【0176】(式中、Mは、周期表第3～9族の遷移金属原子を示し、具体的には前記一般式 (VII) 中のMと同様である。これらのなかでは第3～7族の遷移金属原子が好ましく、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。

【0177】mは、1～6の整数であり、好ましくは2～4であり、特に好ましくは2である。A⁶は、酸素原子、イオウ原子、R⁶²を置換基に有する窒素原子〔-N(R⁶²)-〕、またはR⁶³を置換基に有するリン原子〔-P(R⁶³)-〕を示す。

【0178】Q⁶は、酸素原子もしくはイオウ原子であるか、またはR⁶⁴を置換基に有する窒素原子〔=N(R⁶⁴)〕を示す。T⁶は、リン原子もしくは窒素原子であるか、またはR⁶⁵およびR⁶⁶を置換基に有するリン原子〔=P(R⁶⁵)(R⁶⁶)-〕を示す。

【0179】U⁶は、リン原子もしくは窒素原子であるか、またはR⁶⁷およびR⁶⁸を置換基に有するリン原子〔-P(R⁶⁷)(R⁶⁸)=〕もしくはR⁶⁹を置換基に有する炭素原子〔-C(R⁶⁹)=〕を示す。

【0180】R⁶¹～R⁶⁹は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には、前記一般式 (V) 中のR⁶¹～R⁶⁹と同様の基を示し、R⁶¹～R⁶⁹で示される基のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0181】なお、mが2以上である場合、A⁶、

【0173】
【化51】

Q⁶、R⁶¹～R⁶⁶は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、またA⁶ 同士、Q⁶ 同士、R⁶¹ 同士、R⁶² 同士、R⁶³ 同士、R⁶⁴ 同士、R⁶⁵ 同士、R⁶⁶ 同士、R⁶⁷ 同士、R⁶⁸ 同士、R⁶⁹ 同士は互いに連結されていてもよい、nは、Mの価数を満たす数である。

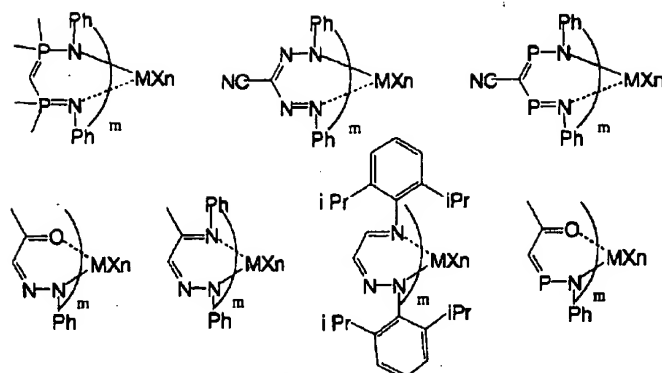
【0182】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には前記一般式 (VII) 中のXと同様である。nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0183】以下に、上記一般式 (VI-a) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例においてMは遷移金属元素であり、個々には、Sc(III)、Ti(III)、Ti(IV)、Zr(III)、Zr(IV)、Hf(IV)、V(IV)、Nb(V)、Ta(V)、Co(II)、Co(III)、Rh(II)、Rh(III)、Rh(IV)などを示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは特に、Ti(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)が好ましい。

【0184】mは1～6の整数である。nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属ではn=0、3価金属ではn=1、4価金属ではn=2、5価金属ではn=3になる。たとえば金属がTi(IV)の場合はn=2であり、Zr(IV)の場合はn=2であり、Hf(IV)の場合はn=2である。

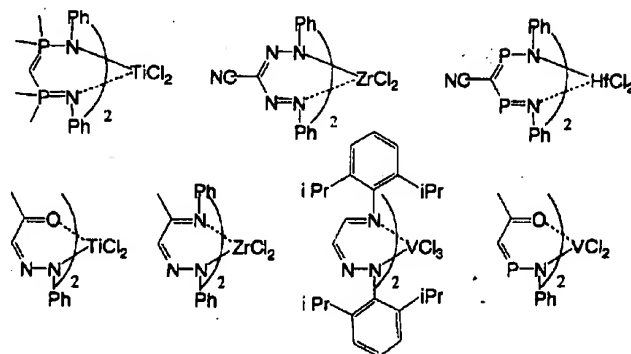
【0185】Xは、Cl、Brなどのハロゲン、メチルなどのアルキル基などを示すが、これらに限定されるものではない。また、nが2以上である場合は、これらは同じであっても異なってもよい。

【0186】
【化53】



【0187】次に、上記一般式 (VI-a) で表される遷移金属化合物のより具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0188】
【化54】



【0189】なお、上記例示中、Phはフェニル基、iPrはイソプロピル基を示す。上述したような一般式 (I-a) ないし (VI-a) のいずれかで表される遷移金属化合物の合成方法は、特に限定されないが、例えば、上記一般式 (I) ないし (VI) のいずれかで表される化合物 (配位子化合物) と、上記一般式 (VII) で表される金属化合物とを反応させることにより対応する遷移金属化合物を合成することができる。

【0190】一般式 (I-a) ないし (VI-a) のいずれかで表される遷移金属化合物の合成方法として具体的には、例えば、溶媒に溶解した配位子化合物と、金属化合物とを直接反応させる方法、配位子化合物に必要な応じて塩基を接触させた後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下混合し、 -78°C から室温、もしくは還流条件下で、1時間から24時間程度攪拌する方法などがある。

【0191】上記方法で用いられる溶媒としては、エーテル、テトラヒドロフランなどの極性溶媒；トルエンなどの炭化水素溶媒が好ましいが、この限りではない。塩基としては、n-ブチルリチウムなどのリチウム塩；水素化ナトリウムなどのナトリウム塩；ピリジン、トリエチルアミンなどの含窒素化合物などが好ましいが、この限りではない。

【0192】次に、本発明で必要に応じて用いられる (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化

合物および (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物について説明する。

【0193】本発明で必要に応じて用いられる (B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0194】

(B-1a) 一般式 $\text{R}^a_n \text{Al} (\text{OR}^b)_n \text{H}_p \text{X}_q$
(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0195】(B-1b) 一般式 $\text{M}^2 \text{AlR}^a$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。) で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0196】(B-1c) 一般式 $\text{R}^a \text{R}^b \text{M}^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。) で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0197】前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m AlX_{3-m}$ (式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_n Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_n Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0198】(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム； $(i-C_4H_9)_x Al_1 y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウ

ムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0199】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0200】前記(B-1b)に属する化合物としては、 $Li Al(C_2H_5)_4$ 、 $Li Al(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。またその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0201】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アル

ミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0202】(B-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0203】(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物

本発明が必要に応じて用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0204】従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、水または水蒸気作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0205】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0206】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0207】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0208】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シク

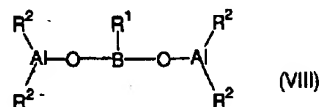
ロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0209】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

【0210】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(VIII)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

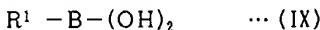
【0211】

【化55】



【0212】式中、R¹は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。R²は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0213】前記一般式(VIII)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(IX)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、R¹は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下にな活性溶媒中で、-80℃~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

【0214】前記一般式(IX)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0215】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)

に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0216】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0217】上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

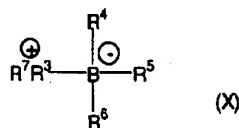
本発明で必要に応じて用いられる遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0218】具体的には、ルイス酸としては、BR₃(Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0219】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(X)で表される化合物が挙げられる。

【0220】

【化56】



【0221】式中、R⁷としては、H⁺、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0222】R³～R⁶は、互いに同一でも異なっているように、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体

的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0223】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン; N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン; ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0224】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアルキルホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0225】R⁷としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0226】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルホスホニウム塩などを挙げることできる。

【0227】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

【0228】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

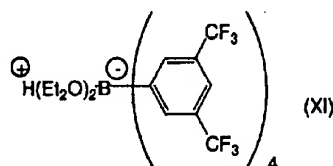
【0229】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ

(ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0230】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(XI)または(XII)で表されるホウ素化合物などを挙げることができる。

【0231】

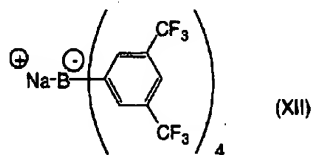
【化57】



【0232】(式中、Eはエチル基を示す。)

【0233】

【化58】



【0234】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0235】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバドデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカ

ボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバドデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバドデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(II)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライ

ド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0236】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素およびスズから選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコニオブ酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

【0237】上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。本発明に係る遷移金属化合物を触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)とを併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。また助触媒成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのイオン化イオン性化合物(B-3)を用いると良好な活性で非常に分子量の高いオレフィン重合体を得られる。

【0238】また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて後述するような担体(C)を用いることもできる。

【0239】(C) 担体

本発明で用いられる(C)担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

【0240】このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然

または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

【0241】なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

【0242】このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0243】無機ハロゲン化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0244】本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0245】また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【0246】このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、バリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2$

O、 α -Sn(HPO₄)₂·H₂O、 γ -Zr(HPO₄)₂、 γ -Ti(HPO₄)₂、 γ -Ti(NH₄PO₄)₂·H₂Oなどの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0247】このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく、0.3~5cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~3×10⁴Åの範囲について測定される。

【0248】半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0249】本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄などの陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(OR)₃、B(OR)₃などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)、[Al₁₃O₄(OH)₂₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、[Fe₃O(OCOCH₃)₆]⁺などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独または2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)などを加水分解して得た重合物、SiO₂などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0250】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボ

ールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0251】これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0252】有機化合物としては、粒径が10~300μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14のα-オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0253】重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1)成分(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2)成分(A)を担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3)成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4)成分(A)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5)成分(A)と成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0254】上記(1)~(5)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。また、上記の担体(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0255】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0256】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用い

ることもできる。

【0257】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は通常 10^{-12} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ~ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。

【0258】成分(B-1)は、成分(B-1)と成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-1)/M〕が、通常0.01~100000、好ましくは0.05~50000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-2)/M〕が、通常10~500000、好ましくは20~100000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-3)/M〕が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

【0259】また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~+200℃、好ましくは0~170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100kg/cm²、好ましくは常圧~50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0260】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分(B)の違いにより調節することもできる。

【0261】このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの α 、 β -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタク

リル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジル類、塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン含有オレフィン類などを挙げることができる。

【0262】また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることもできる。ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数が4~30、好ましくは4~20であり二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物が用いられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；さらに芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0263】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、オレフィンに対して高い重合活性を有する。

【0264】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0265】下記合成例で得られた化合物は、270MHz ¹H-NMR (日本電子 GSH-270)、FD-質量分析 (日本電子 SX-102A)、金属含有量分析 (乾式灰化・希硝酸溶解後、ICP法により分析；SHIMADZU ICPS-8000)を用いて構造決定した。

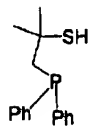
【0266】

【合成例1】ジエチルエーテルに溶解した四塩化チタン

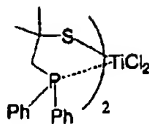
と、下記式で表される化合物(1)2等量とを反応させて下記遷移金属化合物(1)を得た。

【0267】

【化59】



化合物(1)



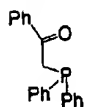
遷移金属化合物(1)

【0268】

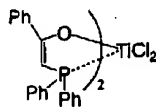
【合成例2】ジエチルエーテルに溶解した四塩化チタンと、下記式で表される化合物(2)2等量とを反応させて下記遷移金属化合物(2)を得た。

【0269】

【化60】



化合物(2)



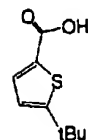
遷移金属化合物(2)

【0270】

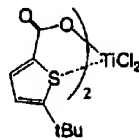
【合成例3】ジエチルエーテルに溶解した四塩化チタンと、下記式で表される化合物(3)2等量とを反応させて下記遷移金属化合物(3)を得た。

【0271】

【化61】



化合物(3)



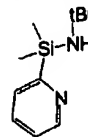
遷移金属化合物(3)

【0272】

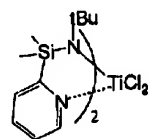
【合成例4】ジエチルエーテルに溶解した四塩化チタンと、下記式で表される化合物(4)2等量とを反応させて下記遷移金属化合物(4)を得た。

【0273】

【化62】



化合物(4)



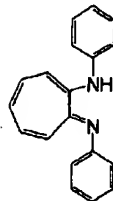
遷移金属化合物(4)

【0274】

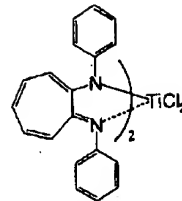
【合成例5】ジエチルエーテルに溶解した四塩化チタンと、下記式で表される化合物(5)2等量とを反応させて下記遷移金属化合物(5)を得た。

【0275】

【化63】



化合物(5)



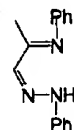
遷移金属化合物(5)

【0276】

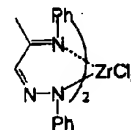
【合成例6】テトラヒドロフランに溶解した四塩化チタンと、下記式で表される化合物(6)2等量とを反応させて下記遷移金属化合物(6)を得た。

【0277】

【化64】



化合物(6)



遷移金属化合物(6)

【0278】

【実施例1】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレン100リットル/hrで液相及び気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサン(MAO)をアルミニウム原子換算で1.1875mmol、引き続き、合成例1で合成した遷移金属化合物(1)を0.005mmol加え、重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で30分間反応させることにより、ポリエチレンが得られた。

【0279】

【実施例2】遷移金属化合物(1)に代えて、合成例2で合成した遷移金属化合物(2)を用いたこと以外は、実施例1と同様の条件で重合反応を行ったところ、ポリエチレンが得られた。

【0280】

【実施例3】遷移金属化合物(1)に代えて、合成例3で合成した遷移金属化合物(3)を用いたこと以外は、実施例1と同様の条件で重合反応を行ったところ、ポリエチレンが得られた。

【0281】

【実施例4】遷移金属化合物(1)に代えて、合成例4で合成した遷移金属化合物(4)を用いたこと以外は、実施例1と同様の条件で重合反応を行ったところ、ポリエチレンが得られた。

【0282】

【実施例5】遷移金属化合物(1)に代えて、合成例5で合成した遷移金属化合物(5)を用いたこと以外は、

実施例1と同様の条件で重合反応を行ったところ、ポリエチレンが得られた。

【0283】

【実施例6】遷移金属化合物(1)に代えて、合成例6

で合成した遷移金属化合物(6)を用いたこと以外は、実施例1と同様の条件で重合反応を行ったところ、ポリエチレンが得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 照典
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC01A AC08A
AC10A AC18A AC20A AC26A
AC28A AC29A AC31A AC32A
AC45A AC46A AC47A BB00A
BB01B BB02B BC01B BC05B
BC12B BC13B BC15B BC16B
BC17B BC19B BC24B BC25B
BC27B BC29B CA25C CA26C
CA27C CA28C CA29C CA30C
CA36C CA37C CA38C CA44C
CA49C CB65B CB87B EB02
EB04 EB05 EB07 EB08 EB09
EB10 EB18 EB22 EB25 EB26
FA07
4J100 AA01P AA02P AA03P AA04P
AA05P AA09P AA15P AA19P
AA21P AB02P AB03P AB04P
AB07P AG04P AJ01P AJ02P
AJ09P AK08P AK13P AL03P
AR03P AR04P AR09P AR11P
AS02P AS03P AS11P AS15P
BA03P BB01P CA01 FA10

THIS PAGE BLANK (USPTO)